

PAT-NO: JP356073608A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56073608 A
TITLE: REMOVING METHOD FOR ORGANIC MATTER IN WET
PROCESS PHOSPHORIC ACID
PUBN-DATE: June 18, 1981

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
SEKIDO, MASAJI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC N/A

APPL-NO: JP54149534
APPL-DATE: November 20, 1979
INT-CL (IPC): C01B025/234
US-CL-CURRENT: 423/321.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To thoroughly decompose and remove unnecessary org. matter in wet process phosphoric acid by bringing the acid into contact with an alkali soln. of hydrogen sulfide, removing a deposit, and subjecting the separated soln. to extracting treatment after contact with an oxidizing agent.

CONSTITUTION: Wet process phosphoric acid is brought into contact with an alkali soln. of hydrogen sulfide or other sulfide at 40~60°C under 1.0kg/cm² gauge pressure. At this time, a sodium hydroxide soln. of sodium sulfide is preferably used, and the concn. is adjusted to >500mg/l as

NaSH to the phosphoric acid. After separating a deposit, the soln. is brought into contact with an oxidizing agent at about 110~150deg;C under ≥ about 1.0kg/cm². Chlorate is preferably used as the oxidizing agent, it is added by ≥ about 0.05wt% to H₃PO₄ in the soln., and the contact time is about 0.1~6hr. The soln. is then subjected to extracting treatment using a solvent contg. ≥ about 0.05wt% phosphate in a solvent to phosphoric acid wt. ratio of about 8:1~1:1. Thus, org. matter contained in the phosphoric acid can be removed by ≥ about 98wt%.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—73608

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 25/234

識別記号

庁内整理番号
7508—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 湿式法リン酸中の有機物除去法

① 特 願 昭54—149534
② 出 願 昭54(1979)11月20日
⑦ 発 明 者 関戸政次

① 出 願 人 横浜市戸塚区飯島町2882番地
三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

明 細 書

1. 発明の名称

湿式法リン酸中の有機物除去法

2. 特許請求の範囲

- (1) 湿式リン酸を硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させたのち析出物を分離し次いで分離液を酸化剤と接触させしかるのち抽出処理することを特徴とする湿式法リン酸中の有機物除去法。
- (2) 湿式リン酸を40～60℃の温度で硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 湿式リン酸を硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させるときの圧力が1.0kg/cm²(ゲージ圧)以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1～2項記載の方法。
- (4) 湿式リン酸と硫化水素ナトリウムとをNaSHとして500mg/l以上の濃度で接触させることを特徴とする特許請求の範囲第1～3項記

載の方法。

- (5) 湿式リン酸の分離液を酸化剤と接触させたのち還元剤と接触させ次いで抽出処理することを特徴とする特許請求の範囲第1～4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、湿式法リン酸中の有機物除去法に関するものである。本発明では、リン鉱石を硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸で分解して得られるリン酸、すなわち、湿式リン酸またはこれを出発原料として得られるリン酸を湿式法リン酸と総称する。上記湿式リン酸には、通常、鉄、アルミニウム、カルシウム等の金属不純物、過剰の鉱酸、フッ素、シリカ等の不純物のほか、有機物が大量に含まれる。上記湿式リン酸は、通常、茶褐色ないし黒褐色を呈しており、そのまま工業用、医薬用、食品用等に供することができず、脱色する必要がある。

従来、着色した湿式リン酸の脱色法としては、活性炭、イオン交換樹脂等による吸着、酸化剤による分解、ろ過による抽出洗浄等多くの処理法が

提案されていた。しかしながら、これらの方法は脱色については効果的であるが、得られたリン酸を濃縮などのために加熱する場合は再び着色し、またリン酸塩合成に際し臭気が発生したり着色したりする。このような着色および臭いの原因物質は、リン酸中の有機物によるものである。

また、 α -ブタノール等の溶媒で抽出処理された抽出リン酸を塩素酸塩などの酸化剤と接触させて微量の有機物を酸化分解する方法が知られている(特開昭52-97395)。しかしながら、この方法では、得られる湿式リン酸中に残留する酸化剤を除去するための特殊な処理が要求され、且つこの特殊な処理方法によつて得られた高純度リン酸中の酸化剤から派生するイオン濃度も H_3PO_4 として75重量%リン酸濃度の場合で19重量ppmまで低減するのが限度である。

本発明の目的は、短い処理時間で少量の酸化剤によつて湿式法リン酸中の有機物を完全に除去し再加熱によつて着色することなく且つリン酸塩合成に際し、臭気が発生および着色のないリン酸を

得る方法を提供することにある。

本発明者は、湿式法リン酸中の有機物を完全に除去する方法について深く検討した結果、湿式リン酸を硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させたのち析出物を分離し次いで分離液を酸化剤と接触させれば、有機物を完全に分解除去できることを見だし本発明の方法に到達した。

すなわち、本発明は、湿式リン酸を硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させたのち析出物を分離し次いで分離液を酸化剤と接触させ、しかるのち抽出処理する湿式法リン酸中の有機物除去法であり、これによつて上記の目的は容易に達成される。

而して、本発明の方法による場合は、析出物の分離により湿式リン酸中の有機物の70重量%以上および不純物イオンの一部が除去され、次いで行なわれる有機物酸化のための酸化剤使用量が低減する。また、この方法では、酸化剤と接触したリン酸がリン酸塩になり、この塩が抽出処理の洗浄効率を向上させるため、酸化剤使用量が過剰に

- 3 -

なりリン酸塩濃度が増加しても差支えない。すなわち、分離液中の不純物イオンは、次いで行なわれる抽出処理における水相中のリン酸塩とともに溶媒中のリン酸から殆んど完全に分離することができからである。この方法によつて得られる高純度リン酸中の酸化剤から派生するイオン濃度は、 H_3PO_4 として75重量%リン酸濃度の場合で、5重量ppm程度であり、従来法に比して大きく低減することが出来る。

本発明をさらに詳細に説明する。

湿式リン酸を硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させる際の温度としては、通常、30°C以上、好ましくは40~60°Cの範囲が用いられる。また、処理圧力は、通常、1.0kg/cm²(ゲージ圧)以上が用いられる。これは、湿式リン酸中の硫化水素塩の濃度を上げて反応を促進させるための好ましい条件である。

湿式リン酸を硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させることにより、好ましくは硫化水素ナトリウムの水酸化ナトリウム溶液と接触させ

- 4 -

ることにより、湿式リン酸中のアンチモン、銅、水銀、鉛、ビスマス、スズ、カドミウム、ヒ素等の硫化物が析出する。この際の硫化水素ナトリウムの濃度は、湿式リン酸に対してNaSHとして500g/l以上とするのがよい。

湿式リン酸と硫化水素または硫化物のアルカリ溶液とを接触させることにより析出した析出物は通常の方法、例えば濾過法によつて分離される。この際用いられる濾過機は通常の濾過機で十分である。この際分離される濾過ケーキは、濾過助剤、湿式リン酸中のスラッジ、有機物、アンチモン、銅、水銀、鉛、ビスマス、スズ、カドミウム、ヒ素等の硫化物、付着リン酸、付着水等から構成される。

析出物を分離して得られた分離液を酸化剤と接触させる際の温度は、100°C以上であることが好ましい。これは、100°Cに達しない温度においては、発生期の酸素の発生速度が小さすぎ、有機物を完全に酸化分解することができないからである。しかしながら、この温度が160°Cをこえる

- 5 -

-40-

- 6 -

と装置が腐食され易くなる上、リン酸が縮合するおそれがあるので、好ましくは $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ の範囲、更に好ましくは $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲が用いられる。また、この際の処理圧力は、好ましくは $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ (ゲージ圧)以上が用いられる。これは、湿式リン酸中に溶解する発生期の酸素濃度を上げて、有機物の酸化分解を完全に行なうためである。

本発明者は、使用する酸化剤について、硝酸、過塩素酸塩、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、塩素酸塩、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、過酸化水素、オゾン等の有機物の分解の効果を検討した結果、塩素酸塩が特に好ましく有機物をほぼ完全に分解することを見出した。而して好適な塩素酸塩としては、例えば、比較的入手の容易な塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、塩素酸カルシウム等をあげることができる。これらは、固体のまま、水溶液、その他のいずれの形態で使用してもよく、湿式リン酸分離液中の H_3PO_4 に対して0.05重量%以上添加するのがよい。この際、有機物は短時間に

完全に分解するが、塩素酸塩をも完全に分解させるためには、処理時間を0.1~6時間の範囲とするのがよく、また塩化水素を併用すれば処理時間の短縮および塩素酸塩の使用量の低減などの利点が生じる。

湿式リン酸を硫化水素または硫化物のアルカリ溶液と接触させたのち析出物を分離することにより、湿式リン酸の酸化反応液中に残存する有機物を酸化分解するための酸化剤は著しく少量になる。従つて、酸化反応後液中に残留する酸化剤量が低減するため、酸化反応液の還元処理は必ずしも必要ではない。しかし乍ら、より高純度の目的物を得るためには、酸化反応液を活性炭、硫化水素、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩等を用いて還元することが好ましい。この還元処理は、酸化反応から還元反応完結までに要する時間を短縮し且つ装置、機器、配管等の保護に役立つ。

かくして得られた酸化反応液中には、なほかなりの量のイオン、例えば、鉄、マグネシウム、亜

- 7 -

鉛等の陽イオン、塩素、フッ素、硫酸根等の陰イオン、等が残留している。これらのイオンの除去法としては、好ましくは0.05重量%以上のリン酸塩を含有する溶媒で抽出処理するのがよい。而してこのようなリン酸塩の具体例としてはリン酸ソーダ、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛等があげられる。また、溶媒の具体例として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール類、アセトン、エーテル、等をあげることが出来る。抽出処理に際し、溶媒とリン酸の重量比は、8:1~1:1の範囲が好ましい範囲として用いられる。このようなリン酸塩を含有する溶媒による抽出処理により酸化反応液中に存在したイオンの98重量%以上が通常除去される。

ここで、本発明の湿式法リン酸中の有機物除去法の代表的工程を第1図に示す。湿式リン酸液1および硫化水素または硫化物のアルカリ溶液2は、反応装置12に供給され通常 30°C 以上の温度で且つやや加圧された状態で接触させられる。反応

- 8 -

液3はフィルター13に供給され、次いで反応液3から排ガス4および不溶物5が除去される。不溶物6および酸化剤7は、酸化反応装置14に供給され通常 100°C 以上の温度で且つやや加圧された状態で接触させられる。この際、塩素、二酸化炭素等を含む排ガス8は装置外へ放出される。酸化反応液9および還元剤10は、場合により還元装置15に供給され有機物除去後の湿式リン酸液11として装置外へ抜きだされる。

以下、本発明の実施例および比較例を示す。〔%〕および〔ppm〕は重量による。

実施例1

リン鉱石(モロッコ産)を硫酸で分解して得たリン酸を濃縮して H_3PO_4 として74.50%の湿式リン酸を得た。この湿式リン酸1000gを、 NaSH 11.75%、 NaOH 8.26%、 H_2O 79.99%、なる組成の液8.5gと接触させ、次いで 40°C で且つ $6\text{kg}/\text{cm}^2$ (ゲージ圧)で25分間反応させた。この反応液をフィルターで不溶物を除去して不溶物を得た。この不溶物は、 H_3PO_4 74.50%、有機物 500ppm、

- 9 -

- 10 -

金属元素 1.26 多であり、褐色を呈していた。

この尹液 1000 g、塩素酸ナトリウム 7.46 g を 1 l の攪拌機付フラスコにとり、132°C で且つ 3 kg/cm² (ゲージ圧) で約 2 時間反応させて、H₃PO₄ 74.50 多、有機物-こん跡、金属元素 1.26 多、Na₂CO₃ こん跡、なる組成の酸化反応液を得た。この液を H₂S による還元、n-ブタノールによる抽出洗浄、陽イオン交換樹脂との接触、次いで粒状活性炭との接触を行なつて得られた液は、Na 3.2ppm、Cl 4.7ppm であり、300°C まで加熱しても着色することなく且つリン酸水素二ナトリウム、ピロリン酸カリウムの合成の際臭いも着色も見出されなかつた。

実施例 2

リン鉱石 (フロリダ産) を硫酸で分解して得たリン酸を濃縮して H₃PO₄ として 75.92 多の湿式リン酸を得た。この湿式リン酸 1000 g を、NaOH 18.32 多、H₂O 81.68 多、なる組成の液 11.59 g および硫化水素 0.91 g と接触させて、45°C で且つ 5.5 kg/cm² (ゲージ圧) で 30 分間反応さ

特開昭 56-73608 (4)

せた。この反応液をフィルターで尹過して尹液を得た。この尹液は、H₃PO₄ 75.92 多、有機物 450ppm、金属元素 1.06 多であり、褐色を呈していた。

この尹液 1000 g、塩素酸ナトリウム 6.70 g を 1 l の攪拌機付フラスコにとり、135°C で且つ 3 kg/cm² (ゲージ圧) で約 2 時間反応させて、H₃PO₄ 75.92 多、有機物-こん跡、金属元素 1.06 多、Na₂CO₃ こん跡、なる組成の酸化反応液を得た。この液を Na₂SO₃ による還元、イソプロピルアルコールによる抽出洗浄、陽イオン交換樹脂との接触、次いで粒状活性炭との接触を行なつて得られた液は、Na 3.5ppm、Cl 4.5ppm であり、300°C まで加熱しても着色することなく且つリン酸水素二ナトリウム、ピロリン酸カリウムの合成の際臭いも着色も見出されなかつた。

実施例 3

実施例 1 において得られた、尹液 1000 g、35 多塩酸 0.29 g および塩素酸ナトリウム 4.48 g を 1 l の攪拌機付フラスコにとり、130°C で且つ

- 11 -

3 kg/cm² (ゲージ圧) で約 1 時間反応させて、H₃PO₄ 74.50 多、有機物-こん跡、金属元素 1.26 多、Na₂CO₃ こん跡、なる組成の酸化反応液を得た。この液を H₂S による還元、n-ブタノールによる抽出洗浄、陽イオン交換樹脂との接触、次いで粒状活性炭との接触を行なつて得られた液は、Na 3.3ppm、Cl 5ppm であり、300°C まで加熱しても着色することなく且つリン酸水素二ナトリウム、ピロリン酸カリウムの合成の際臭いも着色も見出されなかつた。

比較例 1

実施例 2 において採用した、湿式リン酸 1000 g、塩素酸ナトリウム 70.5 g を 1 l の攪拌機付フラスコにとり、135°C で且つ 3 kg/cm² (ゲージ圧) で約 2 時間反応させ、H₃PO₄ 75.92 多、有機物 500ppm、金属元素 1.06 多、Na₂CO₃ こん跡、なる組成の酸化反応液を得た。この液をフィルターで尹過し、次いで Na₂SO₃ による還元、イソプロピルアルコールによる抽出洗浄、陽イオン交換樹脂との接触、粒状活性炭との接触を行なつて得ら

- 12 -

れた液は、Na 15ppm、Cl 20ppm であり、300°C まで加熱した際着色した。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の代表的な実施の態様を示す工程説明図である。

- | | |
|----------------------|-------------------|
| 1. 湿式リン酸液 | 9. 酸化反応液 |
| 2. 硫化水素または硫化物のアルカリ溶液 | 10. 還元剤 |
| 3. 反応液 | 11. 有機物除去後の湿式リン酸液 |
| 4. 排ガス | 12. 反応装置 |
| 5. 尹過ケーケ | 13. フィルター |
| 6. 尹液 | 14. 酸化反応装置 |
| 7. 酸化剤 | 15. 還元装置 |
| 8. 排ガス | |

特許出願人

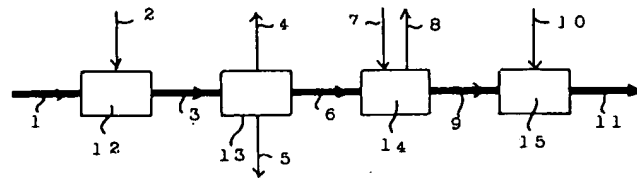
三井東圧化学株式会社

- 13 -

- 42 -

- 14 -

第 1 図



PAT-NO: JP356073608A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56073608 A
TITLE: REMOVING METHOD FOR ORGANIC MATTER IN WET
PROCESS PHOSPHORIC ACID
PUBN-DATE: June 18, 1981

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
SEKIDO, MASAJI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC N/A

APPL-NO: JP54149534
APPL-DATE: November 20, 1979
INT-CL (IPC): C01B025/234
US-CL-CURRENT: 423/321.1

ABSTRACT:

PURPOSE: To thoroughly decompose and remove unnecessary org. matter in wet process phosphoric acid by bringing the acid into contact with an alkali soln. of hydrogen sulfide, removing a deposit, and subjecting the separated soln. to extracting treatment after contact with an oxidizing agent.

CONSTITUTION: Wet process phosphoric acid is brought into contact with an alkali soln. of hydrogen sulfide or other sulfide at 40~60°C under 1.0kg/cm² gauge pressure. At this time, a sodium hydroxide soln. of sodium sulfide is preferably used, and the concn. is adjusted to >500mg/l as

NaSH to the phosphoric acid. After separating a deposit, the soln. is brought into contact with an oxidizing agent at about 110~150deg;C under ≥ about 1.0kg/cm². Chlorate is preferably used as the oxidizing agent, it is added by ≥ about 0.05wt% to H₃PO₄ in the soln., and the contact time is about 0.1~6hr. The soln. is then subjected to extracting treatment using a solvent contg. ≥ about 0.05wt% phosphate in a solvent to phosphoric acid wt. ratio of about 8:1~1:1. Thus, org. matter contained in the phosphoric acid can be removed by ≥ about 98wt%.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio